

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日 2 0 0 0 年 4 月 1 8 日
Date of Application:

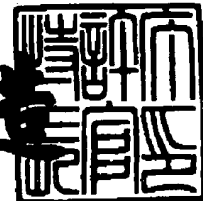
出 願 番 号 平成 1 2 年 特 許 願 第 1 2 2 3 6 8 号
Application Number:

出 願 人 科学技術振興事業団
Applicant(s):

2 0 0 1 年 1 2 月 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願

【整理番号】 E060P03

【提出日】 平成12年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】

C04B 35/10

C04B 35/057

A01N 59/06

B01J 21/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県大和市下鶴間 2 7 8 6 － 4 － 2 1 2

【氏名】 細野 秀雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都世田谷区松原 5 － 5 － 6

【氏名】 平野 正浩

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超酸素イオンラジカル高濃度包接酸化物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度に超酸素イオンラジカル (O_2^-) を含むことを特徴とする $1.2 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項2】 カルシウム (Ca) とアルミニウム (Al) を原子当量比で 1.2 : 1.4 に含む混合原料を用い、温度 1200°C 以上、 1415°C 未満、および酸素分圧 0.4 atm 以上の酸素雰囲気中で固相反応させることを特徴とする請求項1記載の化合物の作成法。

【請求項3】 カルシウムとして、炭酸カルシウムまたは水酸化カルシウムを、アルミニウムとして、γ-アルミナまたは水酸化アルミニウムを原料とすることを特徴とする請求項2記載の化合物作成法。

【請求項4】 温度 1200°C 以上、酸素分圧 0.4 atm 未満の雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項1記載の化合物から超酸素イオンラジカルを取り出す方法。

【請求項5】 超酸素イオンラジカルによるラマンシフト 1128 cm^{-1} 近傍の散乱強度を利用することを特徴とする固体中に含有される超酸素イオンラジカルの定量分析法。

【請求項6】 請求項1記載の化合物を用いた酸化触媒。

【請求項7】 請求項1記載の化合物を用いた抗菌剤。

【請求項8】 請求項1記載の化合物を用いたイオン伝導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性酸素の1種である超酸素イオンラジカル (O_2^-) (以下SORと記述) を高濃度に含む酸化物化合物とその作成法および該化合物の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

超酸素イオンラジカルは、活性酸素の1種であり、有機物や無機物の酸化過程で重要な役割を果たすことが知られている。酸化物化合物の固体表面上に吸着したSORについては、広範な研究が行われている（J. H. Lunsford、Catal. Rev. 8, 135, 1973, M. Che and A. J. Trench, Adv. Catal, 32, 1, 1983）。これらの研究のほとんどは、 γ 線などの高エネルギーの放射線を酸化物化合物表面に照射することでSORを作成している。

【0003】

SORを構成アニオンとする結晶は RO_2 （R=アルカリ金属）が知られているが、これらの化合物は、いずれも300℃以下の低温で容易に分解してしまうため、酸化触媒、イオン伝導体などの用途には使用できない。

【0004】

1970年にH. B. Bartlらは、 $CaO \cdot 7Al_2O_3$ と称される $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶においては、2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち、2個はネットワークに含まれず、結晶の中に存在するゲージ内の空間に「フリー酸素」として存在すると主張している（H. B. Bartl and T. Schellier、Neues Jahrb. Mineral., Monatsch. 1970, 547）。

【0005】

本発明者らの一人である細野らは、 $CaCO_3$ と Al_2O_3 または $Al(OH)_3$ を原料として空気中で1200℃の温度で固相反応により合成した $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶中に $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のSORが包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フリー酸素の一部がSORの形でケージ内に存在するというモデルを提案している（H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1997）。

この $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ は、融点1415℃の安定な酸化物であり、包接されるSORの量を増加させ、可逆的な取り込み、放出が可能となれば、酸化触媒、イオン伝導体などとしての用途が開けるものと期待できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶において、SORが包接されていることは、本発明者らの一人により見出されていたが、その濃度は、 10^{19}cm^{-3} と比較的低濃度で、さらに、そのSORを制御して、かつ可逆的に外部に取り出したり、取りこんだりする手段は見出されていなかった。高効率の酸化触媒や抗菌剤等として用いるために、より高濃度のSORを含有する化合物であって、SORの取りだし、取りこみが可逆的にできることが必要である。また、包接されているSORの濃度を定量的に分析する手段を確立することも重要である。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略12：14の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させ、 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度のSORを包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を新たに見出した。本発明は、その化合物自体、その製法、包接イオンの取りだし手段、および該化合物の用途に関するものである。

【0008】

すなわち、カルシウムとアルミニウムを概略12：14の原子当量比で混合した原料、望ましくは、炭酸カルシウムとγ-アルミナを分子当量で12：7で混合した原料を、酸素分圧を0.4 atm. 以上、好ましくは1 atm. 以上に制御した雰囲気内で、1200℃以上、好ましくは1300℃の高温の条件下で、固相反応させ、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が得られる。該化合物には、SORが 10^{20}cm^{-3} 以上包接されている。包接量は、電子スピン共鳴およびラマンスペクトルにより分析できる。

【0009】

焼成温度1200℃未満では、包接されるSOR濃度は、 10^{20}cm^{-3} 未満であり、焼成温度が1415℃を超えると、原料が溶融し、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ が合成されにくい。焼成雰囲気の酸素分圧が、0.4 atm. 未満、0.05 atm. 以上のときは、包接するSOR濃度は、 10^{20}cm^{-1} 未満である。また、酸素分圧が0.05 atm. 未満のときは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物

が合成できない。固相反応で、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を合成する場合、出発原料は、炭酸カルシウムとγ-アルミナが適しているが、水酸化物でも合成は可能である。

【0010】

SORを包接した化合物の電子スピン共鳴スペクトル(ESR)には、 $g=2$ 。
02で規定されるエネルギー位置に強い吸収がみられる。この g 値は、固体状態のSORの g 値と一致し、このバンドが、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 中のSORによるものであると結論できる。ESR吸収バンドは、室温では、対称的であり、77Kの低温では、非対称になる。これは、室温では、ケージ内をSORが回転運動しているが、低温では、ケージの壁にある Ca^{2+} イオンと静電的に結合し、空間的に固定されていることに対応している。吸収バンドの強度から、SORの濃度がわかる。

【0011】

該化合物のラマン散乱スペクトルには、 1130cm^{-1} 付近に強い散乱ピークが見られる。このピークは、K. Nakamotoらによって報告されている(K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1978, Wiley) SORによるラマンピークに一致する。ESRの吸収バンド強度と、ラマン散乱強度には、相関関係があり、ラマン散乱強度から、包接されているSOR濃度を定量することができる。該化合物を0.4atm.以下の低酸素分圧条件下、好ましくは大気中(酸素分圧0.2atm.)で加熱すると、1200℃以上で、SORないし酸素分子が放出される。

【0012】

図1は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の立方晶の結晶構造を示す模式図である。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、立方晶の結晶系(格子定数=11.99Å)で空間群はI43dで、単位格子あたり2式量のイオンが存在する。融点は1415℃である。該結晶は AlO_4 の四面体が、重合したネットワーク構造に Ca^{2+} を配した構造をとっており、結晶格子中に空隙(ケージ)を有している。

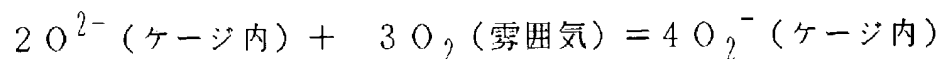
【0013】

すなわち、 $2(12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3) = \text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64} = (\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64})$

$^{28}_{64}\text{O}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$ であり、 O^{2-} は、フリー酸素と呼ばれ、ケージの中に存在している。 O^{2-} は、固体構造中では常にカチオンで配位されており、フリーな状態になることはほとんどない。しかし、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶中では、 O^{2-} イオンは、ケージ内に存在し、カチオンと結合できず、フリーな状態になっている。この状態は、固体表面に吸着した状態と類似しており、化学的に非常に活性である。

【0014】

ケージ内に包接された O^{2-} イオンは、ケージ内にあるため、直接、外界雰囲気との反応が防がれている。しかし、 1200°C 以上の高温になると、熱膨張でケージのサイズが大きくなり、雰囲気からの酸素分子がケージのボトルネックを通過できるようになる。その結果以下の反応がおこる。



【0015】

すなわち、単位胞あたり2ヶ存在する酸素イオン O^{2-} から4つのSORが生成される。したがって、単位胞あたり最大4個のSORを含有できる。すなわち、SORを高濃度に包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot m\text{O}_2^- \cdot 1/2(m-4)\text{O}^{2-}$ と記述される。ここで、 $m \leq 4$ であり、 O_2^- と O^{2-} は、ケージ内に包接されている。 1200°C 以上の高温では、ケージ内のSORと雰囲気中の酸素イオンは、平衡状態にあるので、雰囲気中の酸素分圧が 0.4atm 未満では、ケージ内のSORを雰囲気中に取り出すことができる。

【0016】

1200°C 以上の高温で、SORないし酸素イオンあるいは酸素分子を放出させることができるので、本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて、有機物を酸化することができる。SORは、優れた抗菌作用を持つことが知られており、SORを多量に包接する本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を抗菌剤として使用することができる。また、該化合物中のSORは、ほぼフリーな状態で存在するので、高温域では、結晶中を移動できるので、本発明の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ はイオン伝導体として使用することができる。

【0017】

【実施例】

実施例 1

炭酸カルシウムと γ -アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、酸素1気圧の雰囲気、1300℃で2時間焼成した(試料1)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。得られた化合物の室温および77KでのESRスペクトルを測定した。

図2および図3に、実施例1で得られた化合物のそれぞれ室温および77KでのESRスペクトルを示す。用いたマイクロ波の波長は、9.75GHzであった。室温では、磁界343mTに対称的な形状をもつ吸収バンドが見られた。g値は2.02と求められた。77Kでは吸収バンドは非対称的な形状であった。

【0018】

比較例 1

炭酸カルシウムと γ -アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、大気中で、1300℃で2時間焼成した(試料2)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。図3に77KでのESRスペクトルを示す。吸収バンドは、3つの成分に分かれ、それぞれ $g_x = 2.009$ 、 $g_y = 2.002$ 、 $g_z = 2.073$ と求められた。実施例1(試料1)および比較例1(試料2)に関して、ラマンスペクトルを測定した。図4に、実施例1および比較例1で得られた化合物のラマンスペクトルを示す。

【0019】

いずれのスペクトルにも、 1000cm^{-1} 以下のエネルギー域に $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ による数本の散乱ラインが見られた。実施例1(試料1)では、それに加え、 1128cm^{-1} に O_2^- によるラマンピークが見られた。ESR吸収強度および 1128cm^{-1} のラマン散乱ピーク強度から、実施例1(試料1)および比較例1(試料2)中に包接されるSORイオン濃度は、それぞれ $2 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ および $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ と求められる。

【0020】

実施例 2

炭酸カルシウムとγ-アルミナを12:7の当量混合した原料粉末を、大気中で、1300℃で2時間焼成した後、さらに酸素1気圧の雰囲気、1300℃で2時間焼成した(試料3)。得られた化合物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ であることをX線回折により確認した。得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含まれるSOR濃度をESRおよびラマン散乱スペクトルにより定量したが、包接量は、 $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であった。

【0021】

実施例3

実施例1で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を大気中で、1300℃で2時間熱処理した(試料4)。熱処理後の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物中に含まれるSORをESRおよびラマン散乱スペクトルにより定量したが、包接量は、 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。熱処理により単位格子当たり $3.7 - 0.02 = 3.68$ のSORが放出されたことが分かる。

【0022】

上記の実施例と比較例を比較して下記の表1に示す。実施例1(試料1)および実施例2(試料3)に包接される超酸素イオン量は、単位格子当たり3.7で、理論的に予測される最大値4にほぼ等しい。

【表 1】

	焼成、加熱条件	超酸素イオン濃度 (cm^{-3})	超酸素イオン濃度 (単位格子当たり)
実施例 1	酸素 1 気圧中 1300℃, 2時間	2×10^{21}	3.7
実施例 2	空气中 1300℃, 2時間 → 酸素 1 気圧中 1300℃, 2時間	2×10^{21}	3.7
実施例 3	酸素 1 気圧中 1300℃, 2時間 → 空气中 1300℃, 2時間	1×10^{19}	0.02
比較例 1	空气中 1300℃, 2時間	1×10^{19}	0.02

【0023】

実施例 1 で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の昇温脱離ガス分析を実施した。測定室の雰囲気は、真空であった。実施例 1 で得られた化合物からは、1200℃以上で、(分子量)/(電荷) = 32 のピークが急激に大きくなり、SOR が放出されることが確認された。図 5 に、実施例 1 および比較例 1 で得られた $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の (分子量)/(電荷) = 32 に対する昇温脱離ガス分析カーブを示す。

【0024】

これらの実施例で示されるように、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の焼成温度および雰囲気酸素分圧ならびに $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱処理温度および雰囲気酸素分圧を制御することにより、雰囲気中の酸素を該化合物に可逆的に取り込み、また放出することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図1は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の立方晶の結晶構造を示す模式図である。

【図2】

図2は、実施例1で得られた化合物の室温でのESRスペクトルを示すグラフである。

【図3】

図3は、実施例1で得られた化合物の77KでのESRスペクトルを示すグラフである。

【図4】

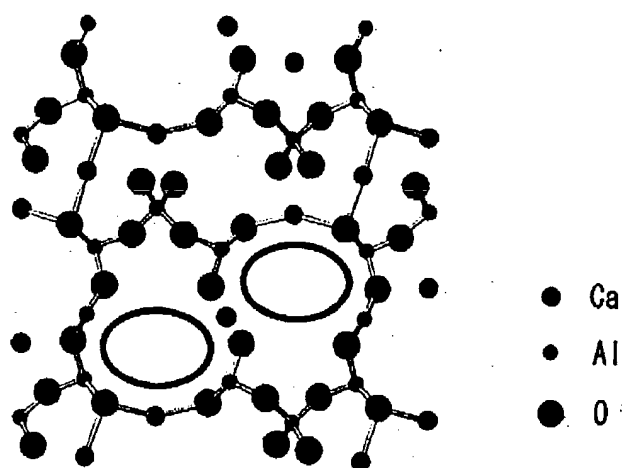
図4は、実施例1および実施例2で得られた化合物のラマンスペクトルを示すグラフである。

【図5】

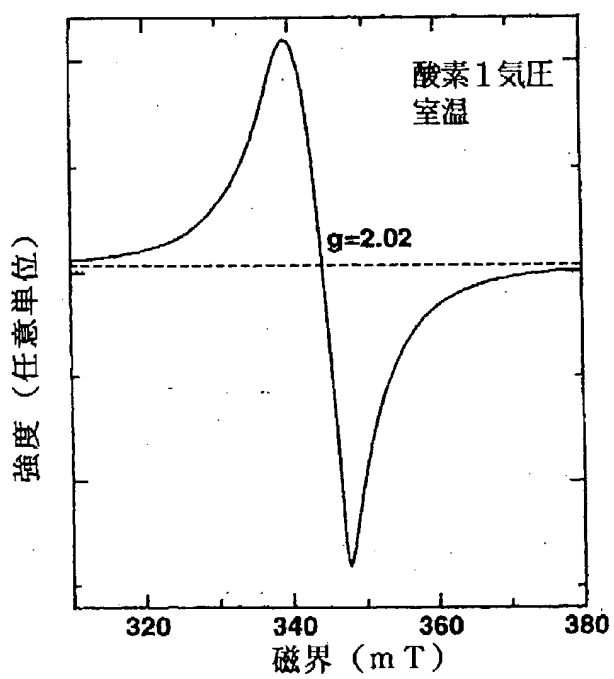
図5は、実施例1および比較例1の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の（分子量）／（電荷）＝32に対する昇温脱離ガス分析カーブを示すグラフである。

【書類名】 図面

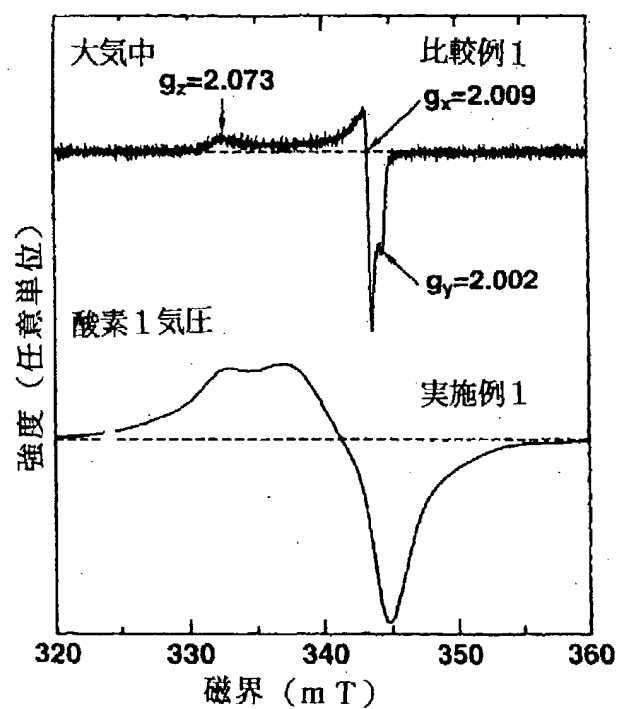
【図 1】



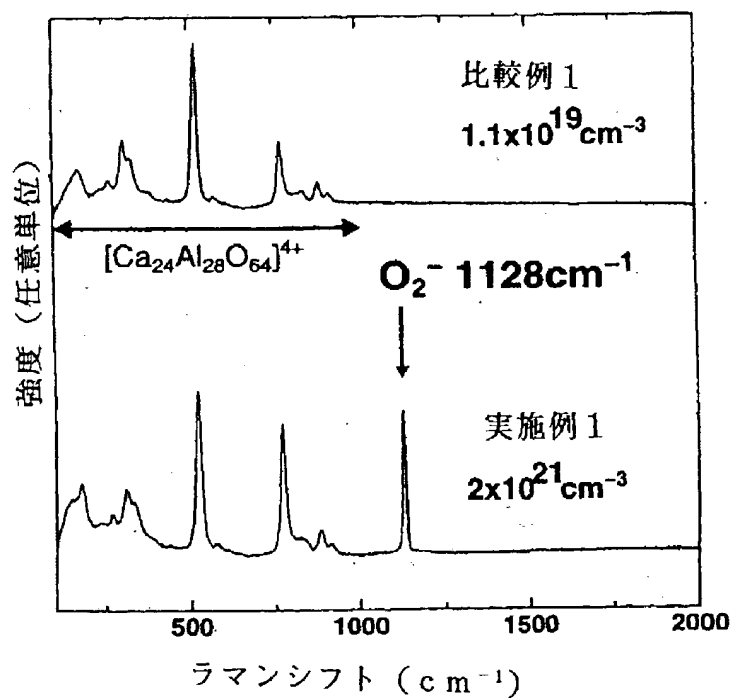
【図 2】



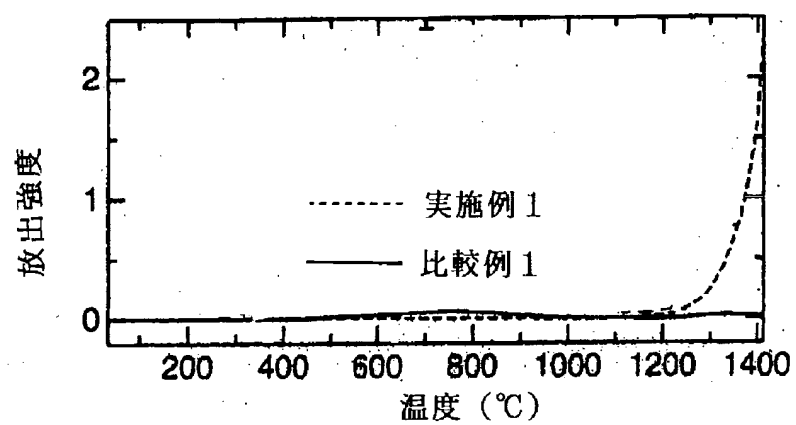
【図 3】



【図 4】



【图 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶の酸化物化合物において、より高濃度の超酸素イオンラジカル（SOR）を含有する化合物を形成し、SORの取りだし、取りこみが可逆的にできるようにする。

【構成】 10^{20}cm^{-3} 以上の高濃度に超酸素イオンラジカル（ O_2^- ）を含むことを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。カルシウム（Ca）とアルミニウム（Al）を原子当量比で 12 : 14 に含む混合原料を用い、温度 1200°C 以上、 1415°C 未満、および酸素分圧 0.4atm 以上の酸素雰囲気で固相反応させることによって作成する。また、温度 1200°C 以上、酸素分圧 0.4atm 未満の雰囲気で熱処理することによって化合物から超酸素イオンを取り出すことができる。この化合物は、酸化触媒、抗菌剤、イオン伝導体などの用途に使用される。

【選択図】 図 4

出願人履歴

3 9 6 0 2 0 8 0 0

19980224

名称変更

5 9 9 1 7 1 1 8 7

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

科学技術振興事業団